

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-265949
(P2003-265949A)

(43) 公開日 平成15年9月24日 (2003.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ(参考)
B 0 1 J 19/00	3 2 1	B 0 1 J 19/00	3 2 1 4 G 0 7 5
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	Λ 4 G 1 4 0
C 2 3 C 4/08		C 2 3 C 4/08	4 K 0 3 1
4/18		4/18	5 H 0 2 7
C 2 5 D 11/04		C 2 5 D 11/04	E
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-71547(P2002-71547)

(22) 出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72) 発明者 小椋 直嗣

東京都青梅市今井3丁目10番地6 カシオ
計算機株式会社青梅事業所内

(73) 発明者 五十嵐 哲

埼玉県さいたま市内谷6-3-5-111

(74) 代理人 100073221

弁理士 花輪 義男

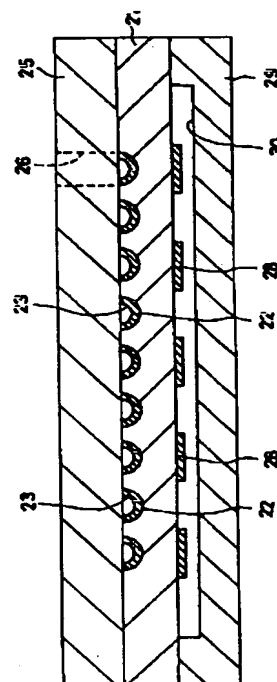
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小流路構成体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 例えば、流体化された混合物質を微小な流路内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する微小流路構成体（小型化学反応装置）において、流路内での反応速度を左右する触媒の量を比較的多くする。

【解決手段】 小型のシリコン基板21の一面に形成された微小な流路22の内壁面にはアルミニウム膜23が形成されている。この場合、アルミニウム膜23を溶射法により形成すると、その厚さを比較的厚くすることができる。そして、アルミニウム膜23の表面には比較的厚めの多孔質の陽極酸化膜が形成され、この比較的厚めの多孔質の陽極酸化膜には比較的多めの触媒が付着されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 小型の基板と、該基板の一面に形成された微小な流路と、該流路内に溶射法により形成された金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜とを備えていることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項2】 請求項1に記載の発明において、前記多孔質膜は陽極酸化膜であることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項3】 請求項1または2に記載の発明において、前記多孔質膜に触媒が付着されていることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記基板はシリコン基板であることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする微小流路構成体。

【請求項6】 小型の基板の一面に微小な流路を形成し、該流路内に溶射法により金属膜を形成し、該金属膜の少なくとも表面側に多孔質の陽極酸化膜を形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項7】 請求項6に記載の発明において、前記多孔質の陽極酸化膜に触媒を付着させることを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項8】 請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、前記流路内を含む前記基板の一面に溶射法により成膜された金属膜をパターンニングして形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項9】 請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、一面に前記流路が形成された前記基板の一面に付着されたドライフィルムからなるフォトレジストの前記流路に対応する部分に開口部を形成した後に、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項10】 請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、前記基板の一面に前記流路を形成するためのフォトレジストを残存させて、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【請求項11】 請求項6～10のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする微小流路構成体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は微小流路構成体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】化学反応の技術分野では、流体化された混合物質を流路内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する化学反応装置が知られている。従来のこのような化学反応装置には、半導体集積回路などの半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、シリコン基板上にミクロンオーダーあるいはミリメートルオーダーの流路を形成したものがあ

【0003】図14は従来のこのような小型化学反応装置（微小流路構成体）の一例の透過平面図を示し、図15はそのB-B線に沿う断面図を示したものである。この小型化学反応装置は小型のシリコン基板1を備えている。シリコン基板1の一面には、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路2が形成されている。

【0004】流路2の内壁面にはアルミニウム膜3が形成されている。アルミニウム膜3の表面には担体となる多孔質の陽極酸化膜4（図19参照）が形成され、この多孔質の陽極酸化膜4には触媒（図示せず）が付着されている。この場合、陽極酸化膜4を多孔質とするのは、触媒を付着させるための表面積を大きくするためである。

【0005】シリコン基板1の一面には蓋となるガラス板5が接合されている。ガラス板5の流路2の両端部に対応する所定の2箇所には流入口6および流出口7が形成されている。シリコン基板1の他面には蛇行した薄膜ヒータ8が形成されている。薄膜ヒータ8は、この小型化学反応装置における化学反応（触媒反応）が所定の熱条件による吸熱反応を伴うとき、化学反応時に流路2内の触媒に所定の熱エネルギーを供給するためのものである。

【0006】次に、この小型化学反応装置のシリコン基板1の流路2の部分の製造方法の一例について説明する。まず、図16に示すように、小型のシリコン基板1の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路2を形成する。次に、流路2の内壁面を含むシリコン基板1の一面にスパッタリング法によりアルミニウム膜3を成膜する。

【0007】次に、流路2内のアルミニウム膜3の上面にフォトレジスト11をパターン形成する。次に、フォトレジスト11をマスクとしてアルミニウム膜3の不要な部分をエッチングして除去すると、図17に示すように、流路2の内壁面にのみアルミニウム膜3が残存される。次に、フォトレジスト11を剥離すると、図18に示すようになる。次に、図19に示すように、陽極酸化処理を行うと、アルミニウム膜3の表面に多孔質の陽極酸化膜4が形成される。次に、多孔質の陽極酸化膜4に触媒（図示せず）を付着させる。

【0008】次に、上記構成の小型化学反応装置の使用

例について説明する。例えば、近年、実用化に向けて研究開発が目覚ましい燃料改質型の小型燃料電池（小型発電型電源）では、上記構成の小型化学反応装置を用いて、メタノール水溶液を蒸発（気化）させて得られた混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）から水素（発電用燃料）を生成することがある。

【0009】すなわち、薄膜ヒータ8の発熱により流路2内が所定の温度となるように加熱した状態において、上記混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が流入口6を介して流路2内に供給されると、流路2内の触媒による吸熱反応が生じて、水素と副生成物としての二酸化炭素が生成される。そして、この生成物のうち、二酸化炭素を水素から分離して除去すると、水素のみを発電用燃料として小型燃料電池に供給することができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記従来の製造方法では、アルミニウム膜3をスパッタリング法により成膜しているため、アルミニウム膜3の厚さとして、 $0.5\mu\text{m}$ 程度が限界であり、このアルミニウム膜3の表面に形成される多孔質の陽極酸化膜4の表面積にも限界があり、したがって多孔質の陽極酸化膜4に付着させる触媒の量に限界があり、ひいては触媒の量に大きく依存する流路2内での反応速度をある程度以上に速くすることができないという問題があった。そこで、この発明は、多孔質膜の表面積をより一層大きくすることができる微小流路構成体およびその製造方法を提供することを利点とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明に係る微小流路構成体は、小型の基板と、該基板の一面に形成された微小な流路と、該流路内に溶射法により形成された金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜とを備えていることを特徴とするものである。請求項2に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1に記載の発明において、前記多孔質膜は陽極酸化膜であることを特徴とするものである。請求項3に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1または2に記載の発明において、前記多孔質膜に触媒が付着されていることを特徴とするものである。請求項4に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記基板はシリコン基板であることを特徴とするものである。請求項5に記載の発明に係る微小流路構成体は、請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とするものである。このような微小流路構成体は、前記基板の一面に蓋板が接合されていてもよく、この蓋板はガラス板であってもよい。また、基板の他面に薄膜ヒータが形成されていてもよく、基板の他面に該他面との対向面に凹部を有する保護板が接合されていてもよく、この保護板はガラス板であってもよい。請求項6に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、小型の基板の一面に微小な流路を形成し、該流路内に溶射法により金属膜を形成し、該金属膜の少なくとも表面側に多孔質の陽極酸化膜を形成することを特徴とするものである。請求項7に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6に記載の発明において、前記多孔質の陽極酸化膜に触媒を付着させることを特徴とするものである。請求項8に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、前記流路内を含む前記基板の一面に溶射法により成膜された金属膜をパターニングして形成することを特徴とするものである。請求項9に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、一面に前記流路が形成された前記基板の一面に付着されたドライフィルムからなるフォトレジストの前記流路に対応する部分に開口部を形成した後に、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とするものである。請求項10に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6または7に記載の発明において、前記金属膜は、前記基板の一面に前記流路を形成するためのフォトレジストを残存させて、前記流路内を含む前記フォトレジストの表面に溶射法により成膜された金属膜のうちの不要な部分を前記フォトレジストと共に除去することにより、形成することを特徴とするものである。請求項11に記載の発明に係る微小流路構成体の製造方法は、請求項6～10のいずれかに記載の発明において、前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とするものである。そして、この発明によれば、溶射条件により金属膜の厚さを制御することができ、数百 μm とかなり厚くすることもできるため、この厚めの金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜の表面積をより一層大きくすることができる。加えて、溶射法により成膜された金属膜内に気泡を設けることができるので、陽極酸化することにより気泡を核としてさらに孔が生長して多孔質膜の表面積を増大することができる。このため、多孔質膜の表面からの熱の伝搬効率が向上し、また多孔質膜に担持させる触媒の表面積を増大させて多孔質膜における単位体積当たりの触媒作用を大幅に向上できる。

【0012】

【発明の実施の形態】図1はこの発明の一実施形態としての微小流路構成体の透過平面図を示し、図2はそのA-A線に沿う断面図を示したものである。この微小流路構成体は小型のシリコン基板21を備えている。シリコン基板21の寸法は、一例として、長さ25mm程度、幅17mm程度、厚さ0.6～1mm程度である。シリコン基板21の一面には、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路22が形成

されている。流路22の寸法は、一例として、幅0.2~0.8mm程度、深さ0.2~0.6mm程度であり、全長は30~1000mm程度である。

【0013】流路22の内壁面には従来の場合よりも厚めのアルミニウム膜23が形成されている。アルミニウム膜23の表面には担体となる多孔質の陽極酸化膜24（図6参照）が形成され、この陽極酸化膜24には触媒（図示せず）が付着されている。この場合も、陽極酸化膜24を多孔質とするのは、触媒を付着させるための表面積を大きくするためである。シリコン基板21の一面には蓋となる厚さ0.7mm程度のガラス板25が接合されている。ガラス板25の流路22の両端部に対応する所定の2箇所には流入口26および流出口27が形成されている。

【0014】シリコン基板21の他面にはTaSiO_xやTaSiO_xNなどの抵抗体薄膜からなる蛇行した薄膜ヒータ28が形成されている。薄膜ヒータ28は、この微小流路構成体における化学反応（触媒反応）が所定の熱条件による吸熱反応を伴うとき、化学反応時に流路22内の触媒に所定の熱エネルギーを供給するためのものである。この場合、蛇行した薄膜ヒータ28は、蛇行した流路22と平面的に一致していないが、一致させるようにしてもよい。また、薄膜ヒータ28は流路22全面を覆うようなべた状としてもよい。

【0015】シリコン基板21の他面には、一面の中央部に座ぐり加工により凹部30が形成された厚さ0.7mm程度のガラス板29の周辺部が接合されている。ガラス板29は、薄膜ヒータ28を保護するほかに、薄膜ヒータ28の熱拡散を防止し、熱効率を良くするためのものである。また、凹部30内は、断熱性能を高めるため、真空とされている。

【0016】次に、この微小流路構成体の製造方法の第1の例について説明する。まず、図3に示すように、小型のシリコン基板21の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、蛇行した微小な流路22を形成する。この場合、流路22の形成は、ウェットエッチングやドライエッチングによって行ってもよいが、サンドブラスト法によって行うことが好ましい。すなわち、サンドブラスト法は、加工レートが速く、また装置が比較的安価であるからである。次に、流路22の内壁面を含むシリコン基板21の一面に溶射法によりアルミニウム膜23を成膜する。

【0017】ここで、例えば火炎溶射法は、溶射機を用いて、電気やガスなどを用いた熱源で溶融された金属（アルミニウム）を圧縮空気で吹き飛ばして噴霧状として素地（流路22の内壁面を含むシリコン基板21の一面）に金属膜（アルミニウム膜23）を成膜する方法である。この場合、溶射圧力、溶融アルミニウムと圧縮空気との混合比、素地までの距離、溶射時間などを制御することにより、アルミニウム膜23の厚さを制御するこ

とができ、数百μmとかなり厚くすることもできる。

【0018】また、溶融アルミニウムを圧縮空気で吹き飛ばして噴霧状として素地に付着させているので、気泡を含んだアルミニウム膜23が成膜される。したがって、気泡を含んだアルミニウム膜23を成膜すると、薄膜ヒータ28の加熱や製造プロセスで発生する熱により、シリコン基板21との間の熱膨張係数差に起因して生じる応力を緩和することができるため、アルミニウム膜23の厚さをかなり厚くしても、アルミニウム膜23に割れや剥がれなどが生じないようにすることができる。

【0019】これに対し、スパッタリング法で成膜されたアルミニウム膜は緻密であるため、厚くすると、シリコン基板21との間の熱膨張係数差に起因して生じる応力が大きくなり、割れや剥がれなどが生じやすくなる。このため、上述の如く、スパッタリング法で成膜されたアルミニウム膜の場合には、その厚さとして0.5μm程度が限界である。

【0020】次に、流路22内のアルミニウム膜23の上面にフォトレジスト31をパターン形成する。次に、図4に示すように、フォトレジスト31をマスクとしてアルミニウム膜23の不要な部分をエッチングして除去することにより、流路22の内壁面にのみアルミニウム膜23を残存させる。次に、フォトレジスト31を剥離すると、図5に示すようになる。

【0021】ここで、図5では、断面はほぼ半円弧形状のアルミニウム膜23の両端部の各上面がシリコン基板21の一面と面一となるように図示しているが、フォトレジスト31をパターン形成するとき、位置ずれなどが生じ、断面はほぼ半円弧形状のアルミニウム膜23の両端部のいずれかの上面がシリコン基板21の一面上に食い出た場合には、フォトレジスト31を剥離した後に、当該食い出た部分をライトエッチングなどにより除去する。これは、シリコン基板21の一面へのガラス板25の接合を確実とするためである。

【0022】次に、図6に示すように、陽極酸化処理を行うと、アルミニウム膜23の表面に厚い多孔質の陽極酸化膜24が形成される。すなわち、アルミニウム膜23の陽極酸化では、硫酸、しゅう酸、りん酸溶液などの2塩基酸を含む酸性水溶液を用いると、厚いポーラス形の陽極酸化膜24が形成される。この場合、溶射法により形成されたアルミニウム膜23は、その厚さもかなり厚いので、多孔質の陽極酸化膜24の厚さをかなり厚くすることができ、また、膜中に気泡を含むので、陽極酸化膜24を容易に多孔質化を進行しやすく、陽極酸化膜24の単位体積当たりにおける触媒を付着させる酸化膜の孔の表面積を増大させることができる。

【0023】なお、陽極酸化膜24を形成した後に、塩酸、硝酸、りん酸などの酸溶液を所定の温度に保持し、この中に陽極酸化膜24を含むシリコン基板21を浸漬

させる酸処理により、陽極酸化膜24をさらに多孔質化させるようにしてもよい。また、シリコン基板21自体が導電性～半導体性を有するので、シリコン基板21自体を陽極として陽極酸化処理を行い、アルミニウム膜23全部を酸化させて、陽極酸化膜24を形成するようにしてもよい。

【0024】次に、図示していないが、多孔質の陽極酸化膜24に触媒となる活性金属種を吸着させる。この活性金属種を吸着させる方法としては、陽極酸化膜24を含むシリコン基板21を金属塩水溶液に浸漬させることにより、あるいは他の金属粒子や金属酸化物粒子をスラリー状にしたコーティング液に浸漬させることにより、1種類または複数種類の活性金属種を吸着させる方法がある。次に、熱処理を行い、多孔質の陽極酸化膜24に触媒を焼成して固定させる。

【0025】この場合、多孔質の陽極酸化膜24の厚さがかなり厚く、その表面積もかなり大きいので、多孔質の陽極酸化膜24に付着させる触媒の量、触媒の表面積をかなり増大することができる。この結果、触媒の表面積に大きく依存する流路22内での反応速度をより一層速くすることができる。

【0026】次に、図1および図2に示すように、シリコン基板21の他面にTaSiOxやTaSiOxNなどの抵抗体薄膜からなる蛇行した薄膜ヒータ28を形成する。次に、ガラス板25に、サンドブラスト法により、流入口26および流出口27を形成したものを用意する。また、ガラス板29に、座ぐり加工により、凹部30を形成したものを用意する。

【0027】次に、シリコン基板21の一面にガラス板25を重ね合わせ、陽極接合処理を行うことにより、シリコン基板21の一面にガラス板25を接合する。また、シリコン基板21の他面にガラス板29を重ね合わせ、陽極接合処理を行うことにより、シリコン基板21の他面にガラス板29を接合する。

【0028】ここで、代表として、シリコン基板21の一面にガラス板25を接合する陽極接合処理について説明する。シリコン基板21の一面にガラス板25を重ね合わせ、シリコン基板21側を陽極とし、ガラス板25側を陰極とする。そして、シリコン基板21およびガラス板25を400～600℃程度に加熱した状態で、両極間に1kV程度の直流電圧を印加する。

【0029】すると、ガラス板25内の不純物である陽イオンがシリコン基板21から離れる方向に移動し、ガラス板25のシリコン基板21側の界面に酸素イオンの濃度の高い層が現れる。すると、シリコン基板21のガラス板25側の界面のシリコン原子とガラス板25のシリコン基板21側の界面の酸素イオンとが結合し、強固な接合界面が得られる。

【0030】この場合、シリコン基板21およびガラス板25を400～600℃程度に加熱し、両極間に1k

V程度の直流電圧を印加するのは、ガラス板25内の不純物である陽イオンがシリコン基板21から離れる方向に移動する速度を高くするためである。

【0031】次に、図1および図2に示す微小流路構成体の製造方法の第2の例について説明する。まず、図7に示すように、小型なシリコン基板21の一面に、半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用い、サンドブラスト法により、蛇行した微小な流路22を形成する。次に、シリコン基板21の一面にドライフィルムからなるフォトレジスト32を付着させる。

【0032】次に、図8に示すように、フォトレジスト32をパターンニングして、フォトレジスト32の流路22に対応する部分に開口部33を形成する。次に、図9に示すように、流路22の内壁面を含むフォトレジスト32の表面に溶射法によりアルミニウム膜23を成膜する。

【0033】この場合も、溶射圧力、溶融アルミニウムと圧縮空気との混合比、素地までの距離、溶射時間などを制御することにより、アルミニウム膜23の厚さを制御することができ、数百μmとかなり厚くすることもできる。また、気泡を含んだアルミニウム膜23が成膜されるので、アルミニウム膜23の厚さをかなり厚くしても、アルミニウム膜23に割れや剥がれなどが生じないようにすることができる。

【0034】次に、フォトレジスト32をリフトオフ法によりその表面に形成されたアルミニウム膜23と共に剥離すると、図5に示すように、流路22の内壁面にのみアルミニウム膜23が残存される。以下、上記第1の例の場合と同じであるので、省略する。

【0035】ところで、上記第1の例の場合には、図3に示すように、流路22内のアルミニウム膜23上にフォトレジスト31を形成しているので、パターンニングする前のフォトレジスト31に流路22に応じた段差が生じ、この段差の影響で良好なフォトレジストパターン31が得られない場合がある。

【0036】これに対し、上記第2の例の場合には、図7に示すように、シリコン基板21の一面にドライフィルムからなるフォトレジスト32を付着させ、図9に示す工程において、フォトレジスト32をその表面に形成されたアルミニウム膜23と共に剥離しているので、パターンニングする前のフォトレジスト32に流路22に応じた段差が生ぜず、したがって良好なフォトレジストパターン32を得ることができる。

【0037】次に、図1および図2に示す微小流路構成体の製造方法の第3の例について説明する。まず、図10に示すように、小型のシリコン基板21の一面にドライフィルムからなるフォトレジスト32を付着させる。この場合、フォトレジスト32は塗布法によって形成してもよい。

【0038】次に、図11に示すように、フォトレジス

ト32をパターニングして、フォトレジスト32の流路形成領域に対応する部分に開口部33を形成する。次に、フォトレジスト32をマスクとしたサンドブラスト法により、図8に示すように、シリコン基板21の一面に蛇行した微小な流路22を形成する。以下、上記第2の例の場合と同じであるので、省略する。

【0039】ところで、上記第2の例の場合には、図7に示すように、一面に流路22が形成されたシリコン基板21の一面にフォトレジスト32を付着させ、次いで図8に示すように、フォトレジスト32をパターニングして、フォトレジスト32の流路22に対応する部分に開口部33を形成しているの、流路22に対する開口部33の位置がずれる場合がある。また、フォトレジスト32とは別に、流路22を形成するためのフォトレジストパターンを形成しなければならず、工程数が多い。

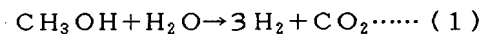
【0040】これに対し、上記第3の例の場合には、図11に示すように、フォトレジスト32をパターニングして、フォトレジスト32の流路形成領域に対応する部分に開口部33を形成し、次いでフォトレジスト32をマスクとしたサンドブラスト法により、図8に示すように、シリコン基板21の一面に流路22を形成しているので、結果的には、流路22に対する開口部33の位置を全く同じとすることができる。また、フォトレジスト32をマスクとして流路22を形成しているの、工程数を少なくすることができる。

【0041】次に、この発明に係る微小流路構成体を小型発電型電源に適用した場合について説明する。図12は小型発電型電源の要部のブロック図を示したものである。この小型発電型電源は、燃料部41、燃料蒸発部42、水素化部43、一酸化炭素除去部44、発電部45、充電部46などを備えている。燃料部41は、発電用燃料（例えばメタノール水溶液）が封入された燃料パックなどからなり、発電用燃料（以下、単に燃料という。）を燃料蒸発部42に供給する。

【0042】燃料蒸発部42は、図1、図2および図6に示すような構造となっている。ただし、この場合、多孔質の陽極酸化膜24には触媒は付着されていない。そして、燃料蒸発部42は、燃料部41からのメタノール水溶液が流入口26を介して流路22内に供給されると、流路22内において、薄膜ヒータ28の加熱（120℃程度）により、メタノール水溶液を蒸発（気化）させ、この気化された混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）を流出口27から流出させる。

【0043】この場合、陽極酸化膜24は多孔質で比較的厚いので、薄膜ヒータ28の発熱により加熱された陽極酸化膜24の比較的大きな表面積に流路22内を流れるメタノール水溶液が接触し、速やかに蒸発（気化）されるため、伝熱効率を増大することができる。なお、シリコン基板21の代わりに、ガラス基板やアルミニウム基板などを用いてもよい。

【0044】燃料蒸発部42で気化された混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）は水素化部43に供給される。この場合、水素化部43も、図1、図2および図6に示すような構造となっている。ただし、この場合、陽極酸化膜24には $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ などからなる触媒が付着されている。そして、水素化部43は、燃料蒸発部42からの混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が流入口26を介して流路22内に供給されると、流路22内において、薄膜ヒータ28の加熱（280℃程度）により、次の式（1）に示すような吸熱反応を引き起こし、水素と副生成物の二酸化炭素とを生成する。

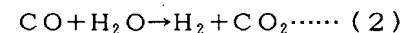


【0045】この場合、陽極酸化膜24はスパッタ成膜のアルミを陽極酸化してなる酸化膜よりも多孔質で比較的厚いので、薄膜ヒータ28の発熱により加熱された陽極酸化膜24の比較的大きな表面積に付着された比較的多い量の触媒に流路22内を流れる混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が接触し、速やかに上記式（1）に示すような吸熱反応を引き起こすため、反応速度を比較的速くすることができる。なお、シリコン基板21の代わりに、ガラス基板などを用いてもよい。

【0046】また、上記式（1）の左辺における水（ H_2O ）は、反応の初期では、燃料部41の燃料に含まれているものでよいが、後述する発電部45の発電に伴い生成される水を回収して水素化部43に供給することが可能である。発電部45の発電中の上記式（1）の左辺における水（ H_2O ）の供給源は、発電部45のみでもよく、発電部45および燃料部41でも、また燃料部41のみでもよい。なお、このとき微量ではあるが、一酸化炭素が水素化部43内で生成されることがある。

【0047】そして、上記式（1）の右辺の生成物および一酸化炭素は水素化部43の流出口27から流出される。水素化部43の流出口27から流出された生成物のうち、気化状態の水素および一酸化炭素は一酸化炭素除去部44に供給され、二酸化炭素は分離されて大気中に放出される。

【0048】次に、一酸化炭素除去部44も、図1、図2および図6に示すような構造となっている。ただし、この場合、陽極酸化膜24には $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ などからなる触媒が付着されている。そして、一酸化炭素除去部44は、水素化部43からの気化状態の水素および一酸化炭素が流入口26を介して流路22内に供給されると、薄膜ヒータ28の加熱（180℃程度）により、流路22内に供給された水素、一酸化炭素、水のうち、一酸化炭素と水とが反応し、次の式（2）に示すように、水素と副生成物の二酸化炭素とが生成される。

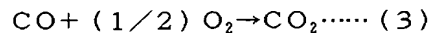


【0049】この場合、陽極酸化膜24は多孔質で比較的厚いので、薄膜ヒータ28の発熱により加熱された陽極酸化膜24の比較的大きな表面積に付着された比較的

多い量の触媒に流路22内を流れる一酸化炭素および水が接触し、速やかに上記式(2)に示すような吸熱反応を引き起こすため、反応速度を比較的速くすることができる。なお、シリコン基板21の代わりに、ガラス基板などを用いてもよい。

【0050】また、上記式(2)の左辺における水(H_2O)は反応の初期では、燃料部41の燃料に含まれているものでよいが、発電部45の発電に伴い生成される水を回収して水素化部43を供給することが可能である。発電部45の発電中の式(2)の左辺における水の供給源は、発電部45のみでもよく、発電部45および燃料部41でも、また燃料部41のみでもよい。

【0051】そして、最終的に一酸化炭素除去部44の流出口27に到達する流体はそのほとんどが水素、二酸化炭素となる。なお、一酸化炭素除去部44の流出口27に到達する流体に極微量の一酸化炭素が含まれている場合、残存する一酸化炭素を大気中から逆止弁を介して取り込まれた酸素に接触させることで、次の式(3)に示すように、二酸化炭素が生成され、これにより一酸化炭素が確実に除去される。

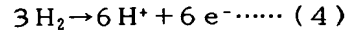


【0052】上記一連の反応後の生成物は水素および二酸化炭素(場合によって微量の水を含む)で構成されるが、これらの生成物のうち、二酸化炭素は水素から分離されて大気中に放出される。したがって、一酸化炭素除去部44から発電部45には水素のみが供給される。なお、一酸化炭素除去部44は、燃料蒸発部42と水素化部43との間に設けてもよい。

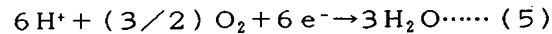
【0053】次に、発電部45は、図13に示すように、周知の固体高分子型の燃料電池からなっている。すなわち、発電部45は、Pt/Cなどの触媒が付着された炭素電極からなるカソード51と、Pt/Ru/Cなどの触媒が付着された炭素電極からなるアノード52と、カソード51とアノード52との間に介在されたフィルム状のイオン導電膜53と、を有して構成され、カソード51とアノード52との間に設けられた2次電池やコンデンサなどからなる充電部46に電力を供給するものである。

【0054】この場合、カソード51の外側には空間部54が設けられている。この空間部54内には一酸化炭素除去部44からの水素が供給される。また、アノード52の外側には空間部56が設けられている。この空間部56内には大気中から逆止弁を介して取り込まれた酸素が供給される。

【0055】そして、カソード51側では、次の式(4)に示すように、水素から電子(e^-)が分離した水素イオン(プロトン; H^+)が発生し、イオン導電膜53を介してアノード52側に通過するとともに、カソード51により電子(e^-)が取り出されて充電部46に供給される。



【0056】一方、アノード52側では、次の式(5)に示すように、充電部46を経由して供給された電子(e^-)とイオン導電膜63を通過した水素イオン(H^+)と酸素とが反応して副生成物の水が生成される。



【0057】以上のような一連の電気化学反応(式(4)および式(5))は概ね室温〜80℃程度の比較的低温の環境下で進行し、電力以外の副生成物は、基本的に水のみとなる。発電部45で生成された電力は充電部46に供給され、これにより充電部46が充電される。

【0058】発電部45で生成された副生成物としての水は回収される。この場合、上述の如く、発電部45で生成された水の少なくとも一部を水素化部43に供給するようにすると、燃料部41内に当初封入される水の量を減らすことができ、また回収される水の量を減らすことができる。

【0059】ところで、現在、研究開発が行われている燃料改質方式の燃料電池に適用されている燃料としては、発電部45により、比較的高いエネルギー変換効率で電気エネルギーを生成することができる燃料であって、例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系の液体燃料や、ジメチルエーテル、イソブタン、天然ガス(CNG)などの液化ガスなどの常温常圧で気化される水素からなる液体燃料、あるいは、水素ガスなどの気体燃料などの流体物質を良好に適用することができる。

【0060】なお、上述したメタノール水溶液の蒸発改質反応に限定されるものではなく、少なくとも、所定の熱条件下で生じる化学反応(吸熱反応)であれば、良好に適用することができる。また、化学反応により生成される所定の流体物質を発電用燃料として用いて発電を行うことができるのであれば、上記燃料電池に限定されるものではない。

【0061】したがって、化学反応により生成された流体物質の燃焼反応に伴う熱エネルギーによるもの(温度差発電)や、燃焼反応などに伴う圧力エネルギーを用いて発電器を回転させて電力を発生する力学的なエネルギー変換作用などによるもの(ガス燃焼タービンやロータリーエンジン、スターリングエンジンなどの内燃、外燃機関発電)、また、発電用燃料の流体エネルギーや熱エネルギーを電磁誘導の原理などを利用して電力に変換するもの(電磁流体力学発電、熱音響効果発電など)など、種々の形態を有する発電装置を用いることができる。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、溶射条件により金属膜の厚さを制御することができ、数百μmとかなり厚くすることもできるため、この

厚めの金属膜の少なくとも表面側に形成された多孔質膜の表面積をより一層大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態としての微小流路構成体の透過平面図。

【図2】図1のA-A線に沿う断面図。

【図3】図1および図2に示す微小流路構成体の第1の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図4】図3に続く工程の断面図。

【図5】図4に続く工程の断面図。

【図6】図5に続く工程の断面図。

【図7】図1および図2に示す微小流路構成体の第2の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図8】図7に続く工程の断面図。

【図9】図8に続く工程の断面図。

【図10】図1および図2に示す微小流路構成体の第3の例の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図11】図10に続く工程の断面図。

【図12】この発明に係る微小流路構成体を備えた小型発電型電源の一例の要部のブロック図。

【図13】図12に示す小型発電型電源の発電部の概略

構成図。

【図14】従来の小型化学反応装置の一例の透過平面図。

【図15】図14のB-B線に沿う断面図。

【図16】図14および図15に示す小型化学反応装置の製造に際し、当初の工程の断面図。

【図17】図16に続く工程の断面図。

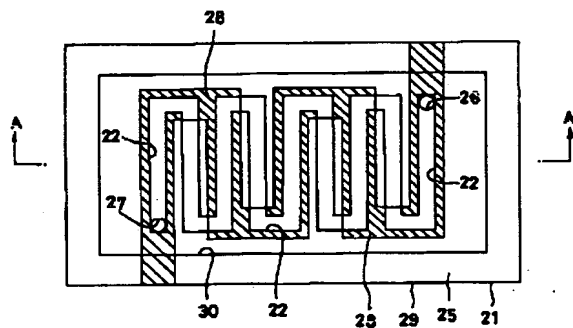
【図18】図17に続く工程の断面図。

【図19】図18に続く工程の断面図。

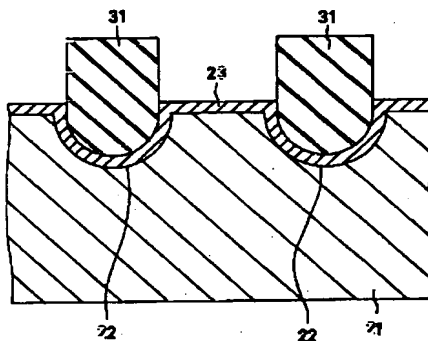
【符号の説明】

- 21 シリコン基板
- 22 流路
- 23 アルミニウム膜
- 24 陽極酸化膜
- 25 ガラス板
- 26 流入口
- 27 流出口
- 28 薄膜ヒータ
- 29 ガラス板
- 30 凹部

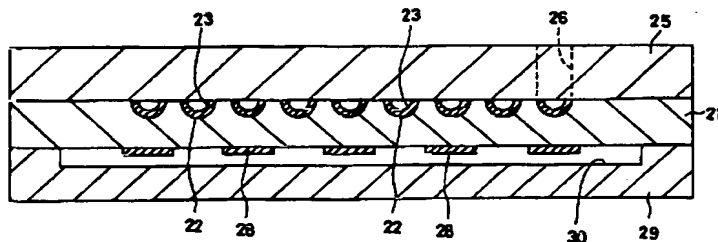
【図1】



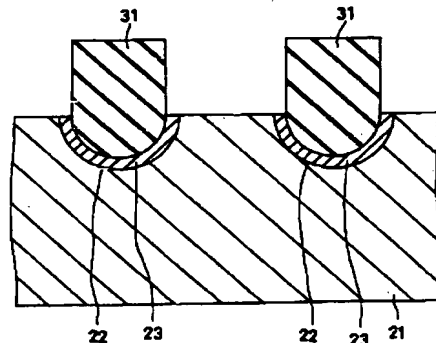
【図3】



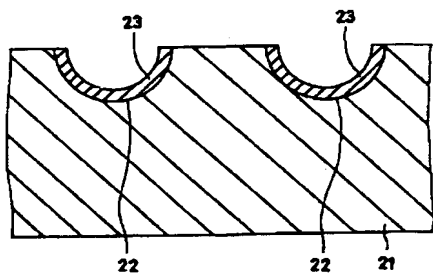
【図2】



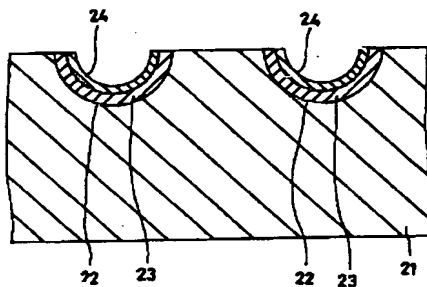
【図4】



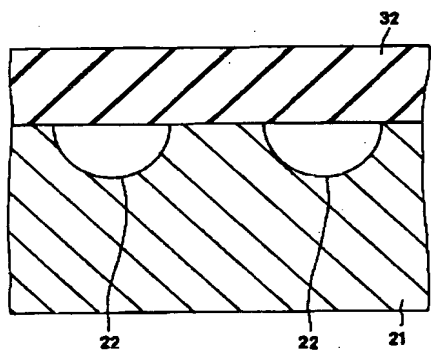
【图5】



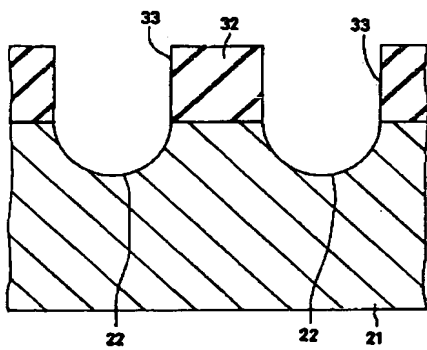
【图6】



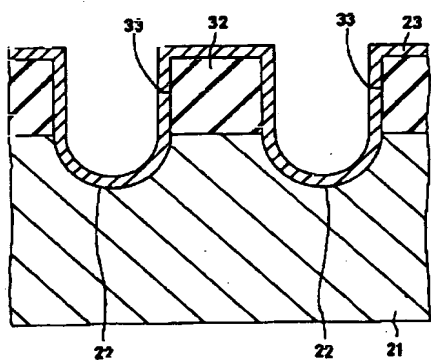
【图7】



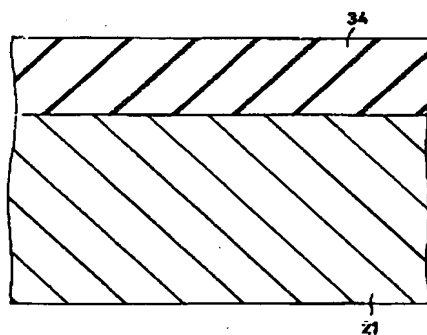
【图8】



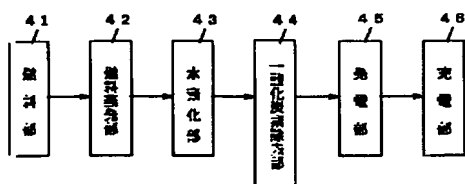
【图9】



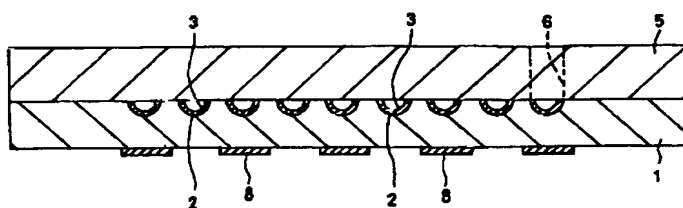
【图10】



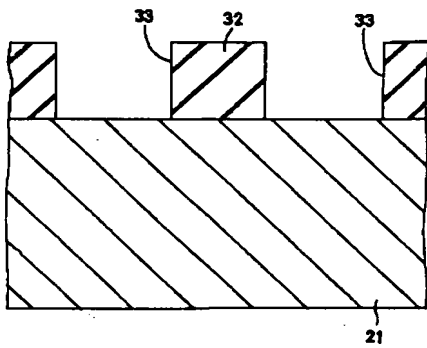
【图12】



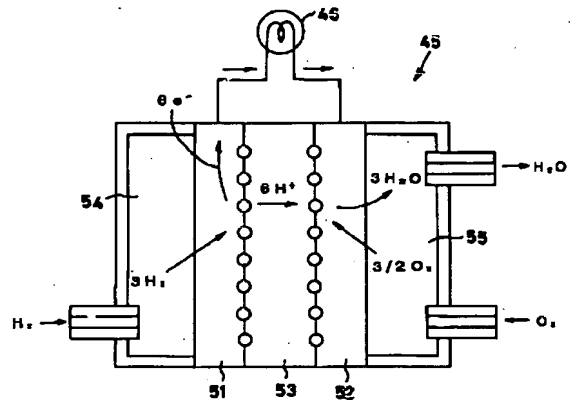
【图15】



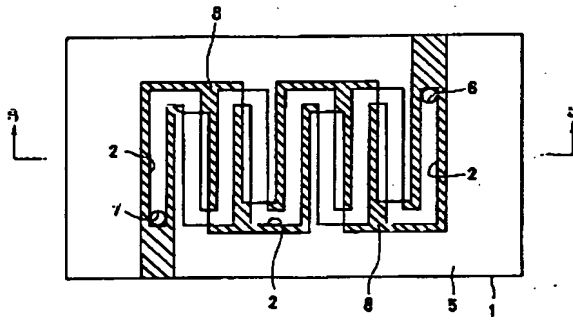
【図11】



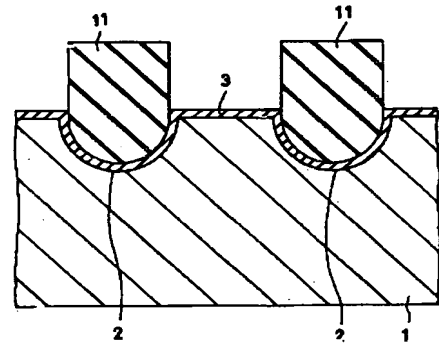
【図13】



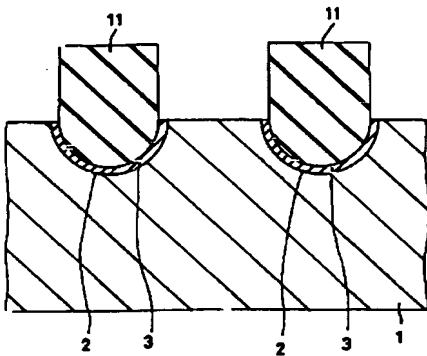
【図14】



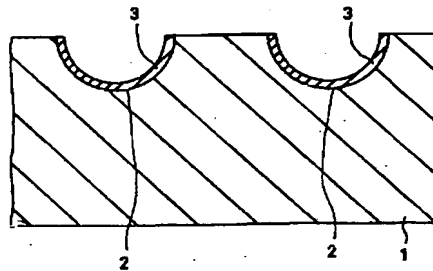
【図16】



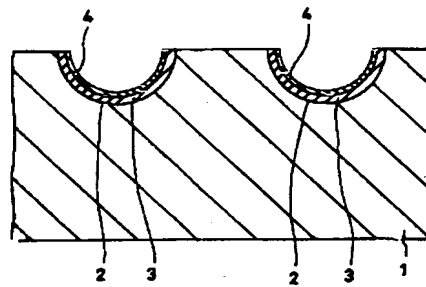
【図17】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 25 D 11/04	3 0 5	C 25 D 11/04	3 0 5
11/16		11/16	
11/18	3 0 8	11/18	3 0 8
// H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G

Fターム(参考) 4G075 AA24 BA06 BC10 BD05 BD16
 BD26 CA02 CA54 DA02 DA13
 EA02 EA06 EE03 EE21 EE31
 FA12 FB02
 4G140 EA02 EA06 EB03 EB14 EB23
 EB33 EB46
 4K031 AA08 AB02 BA02 BA06 CB07
 CB37 FA05
 5H027 BA01